

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

BACK

NEXT

4 / 5

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-297565

(43)Date of publication of application : 25.10.1994

(51)Int.Cl.

B29C 55/12
B32B 27/36
C08J 7/04
// B29K 67:00
B29L 7:00

(21)Application number : 05-205269

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 19.08.1993

(72)Inventor : TAKAHASHI KOZO
TSUNASHIMA KENJI
KIMURA MASAHIRO

(30)Priority

Priority number : 05 32061

Priority date : 22.02.1993

Priority country : JP

(54) COVER FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a flexible cover film which has few foreign matter or protrusions, less of its rough surface, and has an excellent release characteristic from a photoresist by using a polyester film with specified surface wet tensile strength and Young's modulus.

CONSTITUTION: A cover film is made from a polyester film which has surface wet tensile strength of 36dyn/cm or less, and a Young's modulus of the polyester film is 10-250kg/mm. The polyester film used is, at least, one kind of the polyester film which is selected from the groups that consist of the polyester which contains dicarboxylic acid which has alkylene radicals of 10 or more of carbon atoms, and/or 5-50mol% of cyclohexane dicarboxylic acid, a polyester of copolymerized polycaprolactam, a polyester of copolymerized polyethylene glycol, and a polyester of copolymerized polytetramethylene glycol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

polyester

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-297565

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 2 9 C 55/12		7639-4F		
B 3 2 B 27/36		7016-4F		
C 0 8 J 7/04	CFD			
// B 2 9 K 67:00				
B 2 9 L 7:00		4F		

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全11頁)

(21)出願番号 特願平5-205269

(22)出願日 平成5年(1993)8月19日

(31)優先権主張番号 特願平5-32061

(32)優先日 平5(1993)2月22日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 高橋 弘造

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72)発明者 網島 研二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72)発明者 木村 将弘

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 カバーフィルム

(57)【要約】

【構成】表面ぬれ張力が 36dyn/cm 以下であるポリエステルフィルムからなるカバーフィルムにおいて、該ポリエステルフィルムのヤング率が $10\sim 250\text{kg/mm}^2$ であることを特徴とするカバーフィルム。

【効果】フォトレジストへのラミネート適性、フォトレジストからの剥離性にすぐれ、しかもフォトレジストの保護性にも優れた効果を奏する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面ぬれ張力が 36dyn/cm 以下であるポリエステルフィルムからなるカバーフィルムにおいて、該ポリエステルフィルムのヤング率が $10\sim 250\text{kg/mm}^2$ であることを特徴とするカバーフィルム。

【請求項2】 ポリエステルフィルムのヘイズが 10% 以上であることを特徴とする請求項1に記載のカバーフィルム。

【請求項3】 ポリエステルフィルムの $1\mu\text{m}$ 以上の粗さ密度 PC-1 が 10 個/ mm 以上であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のカバーフィルム。

【請求項4】 ポリエステルフィルムが、(a)炭素数 10 以上のアルキレン基を有する長鎖脂肪族ジカルボン酸および/またはシクロヘキサジカルボン酸を $5\sim 50$ モル%含有するポリエステル、(b)ポリカプロラクトンがブロック状に共重合されたポリエステル、(c)ポリエチレングリコールがブロック状に共重合されたポリエステル、及び(d)ポリテトラメチレングリコールがブロック状に共重合されたポリエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種からなるポリエステルからなるフィルムであることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載のカバーフィルム。

【請求項5】 ポリエステルフィルムが、内部に空洞を有した比重 $0.5\sim 1.2$ のポリエステルフィルムであることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載のカバーフィルム。

【請求項6】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面にワックス系組成物を主成分とする層を有することを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載のカバーフィルム。

【請求項7】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に非晶質ポリオレフィン $1\sim 50$ 重量%含有する層を有することを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載のカバーフィルム。

【請求項8】 非晶質ポリオレフィンがノルボルネン系樹脂であることを特徴とする請求項7に記載のカバーフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カバーフィルム、特に感光製版用フォトレジストカバーフィルムに関する。更に詳しくは、柔軟で、粗面で平面性に優れ、フォトレジストとの適度な粘着性と剥離性を有した感光製版用フォトレジストカバーフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、感光製版用フォトレジストカバーフィルムとして、ポリエチレンやポリプロピレンフィルムが用いられている（特開平1-179154号）。

【0003】 カバーフィルムとしては、厚みむらが小さ

くて平面性が良く、かつ異物突起（ゲルやフィッシュアイ）の少ないものが好ましい。しかも、柔軟で、フォトレジストからの剥離性が良いことが必要である。さらにドライフィルムフォトレジスト（以下DFRと略称する）は、基材のポリエステルフィルムにフォトレジストを塗布し、カバーフィルムを貼ってロール状に長巻するため、巻芯部のフォトレジストが酸欠状態となり自己架橋するという問題があり、また最近DFRの長尺化の要求があることから、カバーフィルムとしては、粗面で薄膜化の要求がある。

【0004】 また、離型性の改良を目的としてポリプロピレンの表層にポリメチルペンテンおよび他のオレフィンとの共重合体樹脂を積層したフィルムが知られている（特公昭57-44465号、特公平3-71975号等）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記従来のポリエチレンフィルムは、厚みむらが大きくて平面性が悪く、またゲル状の異物突起が多いという欠点を有しており、さらにDFRカバーフィルムとして必要な、粗面で薄いフィルムを作るとは非常に困難である。他方、ポリプロピレンフィルムは、粗面で薄いフィルムを作るとは容易であるが、腰が強過ぎてフォトレジストからの剥離性が悪く、剥離する際にフォトレジストにさざ波状の傷がつきやすいという欠点を有している。

【0006】 また、離型性の改良を目的としてポリプロピレンの表層にポリメチルペンテンおよび他のオレフィンとの共重合体樹脂を積層したフィルムは、剥離性が弱すぎる問題があるばかりか、フィッシュアイが多いという欠点もある。

【0007】 本発明の目的は、粗面でありながら異物や突起が少なく、フォトレジストからの剥離性が良好な柔軟なカバーフィルム、特に感光製版用フォトレジストカバーフィルムを提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 この目的に合う本発明のカバーフィルムは、表面ぬれ張力が 36dyn/cm 以下であるポリエステルフィルムにおいて、該フィルムのヤング率が $10\sim 250\text{kg/mm}^2$ であることを特徴とするカバーフィルムである。

【0009】 本発明のヤング率の小さい柔軟性ポリエステルフィルムを主として構成する柔軟性ポリエステルAについて、ポリエステルを構成するジカルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、多官能酸などが挙げられる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、およびそれらの誘導体などがあり、脂環族ジカルボン酸としては、1,4-シクロヘキサジカルボン酸およびその誘導体などがあり、脂肪族ジカルボン酸としては、アジ

ビン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、エイコ酸、ダイマー酸およびそれらの誘導体などがあり、多官能酸としてはトリメリット酸、ピロメリット酸およびその誘導体などが代表的なものである。アルコール成分としては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールおよびそれらの誘導体などが代表的なものである。さらに本発明に用いる柔軟性ポリエステルAは、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールのようなポリエーテルを共重合したポリエステルエーテルや、ポリアミドを共重合したポリエステルアミド、ポリカプロラク톤のような脂肪族ポリエステルとのブロック共重合体なども含むものである。

【0010】これらのポリエステルの中で、延伸特性などの製膜性、湿度特性、耐熱性、耐薬品性、低コスト性その他の観点からは、ポリエチレンテレフタレート（PET）を主体とした、好ましくはポリエステルの酸成分およびアルコール成分のおおの50モル%以上がテレフタル酸、エチレングリコールおよびそれらの誘導体であるポリエステルが本発明の柔軟性ポリエステルフィルムに好ましく用いられる。また、ガラス転移温度（ T_g ）が50℃以下であると柔軟性、突刺強度が向上するので好ましい。

【0011】さらに、フィルムに柔軟性を付与するためには、たとえばPETを主体とするポリエステルの脂肪族ジカルボン酸、ポリエーテル、脂肪族ポリエステルなどを共重合することが効果的であるが、炭素数10以上、好ましくは20以上のアルキレン基を有する長鎖脂肪族ジカルボン酸を共重合することが、柔軟性、品質安定性の面で好ましい。長鎖脂肪族ジカルボン酸としてはドデカンジオン酸、エイコ酸、ダイマー酸およびそれらの誘導体などがあるが、特に本発明ではこれらの中でも分岐状構造を有している分岐脂肪族ジカルボン酸であることが、耐衝撃性を向上させる面で好ましく、その中でもダイマー酸を用いることが耐熱性、透明性を良好にする上で好ましい。

【0012】ここでダイマー酸とはオレイン酸メチル等の不飽和脂肪族ジカルボン酸を2量化・水素添加反応によって得られる鎖状分岐構造体と環状分岐構造体との混合物の総称であり、メチレン鎖の炭素数が20~80、好ましくは30~60のものである。また、通常不飽和結合が残留しているが、ASTM-D-1159で測定した臭素価を0.05~10（ $g/100g$ ）、好ましくは0.1~5（ $g/100g$ ）としたものが耐熱性、柔軟性に優れるため好ましい。ダイマー酸の共重合量は酸成分について1~40モル%、好ましくは5~20モル%である。

【0013】本発明の柔軟性ポリエステルフィルムを主

として構成する柔軟性ポリエステルAが、例えばPETを主成分とし柔軟性を付与するための脂肪族ジカルボン酸等との共重合ポリエステルである場合、融点、ガラス転移点、結晶性が低下し、延伸フィルム製造プロセスにおいて、押出キャスト時の冷却ドラムへの粘着、延伸ロールへの粘着、テンター内へのクリップへの粘着が生じ易くなり生産性が低下することになる場合がある。さらに共重合が多くなるとポリエステルA単体での延伸特性が悪くなり、延伸と応力の関係において両者に1対1の対応がなくなり、いわゆるネッキング延伸となって、厚み斑の悪化を招くことになる。この延伸特性の悪さは、特にポリブチレンテレフタレート（PBT）を主成分とする柔軟性ポリエステルにおいては特に顕著であり、例えばダイマー酸を15モル%共重合した共重合PBTでは平滑な二軸延伸フィルムを得ることが非常に困難である。

【0014】このような点から、柔軟性ポリエステルAの少なくとも片面にガラス転移点が45℃以上、好ましくは55℃以上であるようなポリエステルBを積層することが、ポリエステルAの好ましい延伸温度と照らし合わせて、ロールやクリップへの粘着を防止する上で好ましい。

【0015】ポリエステルBについては、PETに代表される結晶性のポリエステルが粘着防止の面で好ましい。また、融点およびガラス転移点がポリエステルAより高ければ、フィルム全体としての熱的寸法安定性が向上するため好ましい。さらに、二軸延伸後にポリエステルAより破断強度、ヤング率の大きいポリエステルを選択すれば、フィルムの腰（スティフネス）は柔らかく保ったままで破断強度等を向上させることが可能となるため好ましい。したがって、ポリエステルBの積層は、単に製膜性の向上以上に、柔軟性ポリエステルAの短所である、熱的安定性、引張り方向の強度などを補う効果を持たせることができる。

【0016】ポリエステルBを構成するジカルボン酸成分、アルコール成分、ポリエーテルやポリアミドや脂肪族ポリエステルなどの共重合成分はポリエステルAと同様であるが、ガラス転移点のほか、更にポリエステルBとしては、一般に延伸性の悪い柔軟性ポリエステルAの延伸特性を補助するために延伸特性の良好なポリエステルであることが好ましい。具体的には、PETを主成分とするポリエステル、1, 4-シクロヘキサジメタノールとテレフタル酸からなるポリマを主成分とするポリエステルなどが好ましく、PET、イソフタル酸との共重合PET、アジピン酸、セバシン酸などの炭素数4~8のアルキレン基を有する脂肪族ジカルボン酸との共重合PETなどが挙げられ、共重合体の場合、共重合成分量は1~40モル%、好ましくは5~20モル%である。さらにポリエステルB中に、フォトレジストとの剥離性を付与する目的で、他の成分例えばポリエチレン、

ポリプロピレン等の結晶性ポリオレフィンや非晶質ポリオレフィンなどを添加してもよく、中でもノルボルネン系樹脂より構成される非晶質ポリオレフィンが好ましい。

【0017】ポリエステルBは柔軟性ポリエステルAの少なくとも片面に積層されるが、その厚さ比は、ポリエステルAからなる層の厚さの合計とポリエステルBからなる層の厚さの合計の比で1:1~50:1、好ましくは2:1~25:1（A層合計：B層合計）である。B層の割合が小さくなり過ぎると延伸性の改良効果や品質向上が低減されるために好ましくなく、B層の割合が大きい場合にはフィルムの柔軟性、突刺特性などが損なわれるために好ましくない。

【0018】ポリエステルBの積層は、好ましくは柔軟性ポリエステルAの両面に行なわれ、この時はフィルム製造中の粘着の問題を避けることが更に容易になり、また2層フィルムの場合に起こりがちなカールの問題も避け易い。なお、柔軟性ポリエステルAの両面に積層するポリエステルBが本発明の範囲内において、互いの面で、組成等が多少異なってもよい。

【0019】本発明においてポリエステルBからなるB層に不活性粒子を添加することにより、特定の表面あらしを有したフィルムを得ることができるとは、不透明性、隠蔽性、すべり性などを付与することができる。ここで不活性粒子としては、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの無機化合物、あるいは架橋ポリスチレン、架橋ジビニルベンゼン、ベンゾグアナミン、シリコーン等の不溶性有機化合物が挙げられる。特にコロイダルシリカ、粉砕シリカ、架橋ポリスチレン、シリコーンなどが表面粗さや隠蔽性の点で好ましい。フィルムの上記特性を良好にするために好ましい粒子径としては、平均粒子径が0.1~10 μm 、好ましくは1~8 μm である。添加量としては2~20重量%、好ましくは5~15重量%である。なお、ポリエステルAについてもポリエステルBに添加する前述した粒子あるいはそれ以外の粒子を含有していてもよい。

【0020】本発明の柔軟性ポリエステルフィルムには、帯電防止剤、熱安定剤、酸化防止剤、結晶核剤、耐候剤、紫外線吸収剤、顔料、染料などの添加剤を本発明の目的を損なわない程度において用いることができる。また、エンボス加工、サンドマット加工などの表面凹凸加工、あるいはコロナ放電処理、プラズマ処理、アルカリ処理などの表面処理を必要に応じて施してもよい。さらに、本発明の柔軟性ポリエステルフィルムに易接着処理剤、帯電防止剤、水蒸気・ガスバリア剤（ポリ塩化ビニリデンなど）、離型剤、粘着剤、接着剤、難燃剤、紫外線吸収剤、マット化剤、顔料、染料などのコーティングや印刷を行なってもよく、その目的、方法については上記に限定されない。

【0021】本発明の柔軟性ポリエステルフィルムの厚さは特に限定はないが、1~1000 μm 、好ましくは5~500 μm 、さらに好ましくは5~50 μm で有効に使用される。

【0022】また、該ポリエステルフィルムとしては内部に空洞を有した比重0.5~1.2のポリエステルも低ヤング率、高ヘイズ、表面粗面などの点から好ましいものである。このような空洞を有したフィルムを得るには、例えば特公昭43-12013、特公昭60-30930、特開平2-29438、特開平3-120027、特開平2-26739などに代表されるようにポリエステルと非相溶な樹脂、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンオキサイドなどのオレフィン系ポリマーや不活性粒子、例えば炭酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタンなどの無機粒子などを単独あるいは併用してポリエステルに1~50重量%添加したのち、延伸処理することにより内部にボイドを多数有した低比重ポリエステルフィルムを得ることができる。もちろん該低比重フィルムの少なくとも片面に内部ボイドを全く含まないあるいは多少含有したポリエステル層を薄く積層することも出来る。本フィルムの比重は0.5未満に小さくなると、剥離時に壁開が起こりやすくなるため好ましくなく、逆に比重が1.2を越えると表面粗面化、ヘイズ、隠蔽性などの特性を付与することができなくなるためである。

【0023】本発明においては上記ポリエステルフィルムの少なくとも片面にワックス系組成物を主成分とする層を有するカバーフィルムであって、好ましくは表面に長さ方向／幅方向の比が3以上の細長い突起を20個/100 μm^2 以上有するものである。ここでいう主成分とは積層組成物中に占める重量比率が50%以上、好ましくは60%以上であることをいう。ワックス系組成物とは市販の各種のワックス、例えば石油系ワックス、植物系ワックス、鉱物系ワックス、動物系ワックス、低分子量ポリオレフィン類などを使用することができ、特に限定されるものではないが、本発明においては石油系ワックス、植物系ワックスの使用が剥離性の点で好ましい。石油系ワックスとしてはパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、酸化ワックスなどが挙げられるがこれらの中でも酸化ワックスの使用が突起形成性の点で特に好ましい。また植物性ワックスとしてはキャンデリラワックス、カルナウバワックス、木ロウ、オリク्यूリーワックス、さとうきびロウ、ロジン変性ワックスなどがあげられるが本発明においては特に下記化合物から成る組成物が好ましい。すなわち（ロジン又は不均化ロジン、又は水添ロジン・ α 置換エチレン（ α 置換基：カルボキシル、 β 置換基：水素またはメチルまたはカルボキシル）付加物・アルキル又はアルケニル（各炭素数1~8）ポリ（繰り返し単位：1~6）アルコールのエステル付加物）を用いるのが易滑性や離型性の点

7
で好ましく、更に上記酸化ワックスとの混合系で用いるとより好ましい。すなわち上記組成物を塗布後、一方向に延伸することにより微細な細長い突起を形成させることができるものであり、突起形成性の点、および防腐性、環境汚染防止の点から水に溶解、乳化、懸濁させたワックスが特に好ましいのである。

【0024】石油系ワックス/植物性ワックスの混合重量比率は10/90~90/10、好ましくは20/80~80/20、更に好ましくは30/70~70/30とするのが好ましい。植物性ワックスを10重量%以上とするのは高温時における易滑性、および離型性の付与、および水に乳化あるいは懸濁させる場合の均一分散性が良好で均一な塗布膜を得るのに好適であることによる。また石油系ワックスを10重量%以上とするのは塗布膜の突起形成による易滑性が良好であると共に高速ラミ時の操作性が良いことによる。

【0025】また本発明では上記ワックス系組成物に更にオイル状物質を加えた混合物とした時には高温処理などの過酷領域での離型・剥離性が特に優れたものとして行うことができる。ここでオイル状物質とは常温で液体あるいはペースト状のオイルであり、植物油、油脂、鉱物油、合成潤滑油などを挙げることができる。植物油としてはアマニ油、カヤ油、サフラワー油、大豆油、シナギリ油、ゴマ油、トウモロコシ油、ナタネ油、ヌカ油、綿実油、オリーブ油、サザンカ油、つばき油、ヒマシ油、落花生油、パーム油、椰子油などがあげられる。油脂としては牛脂、豚油、羊油、カカオ油などであり、鉱物油としてはマシン油、絶縁油、タービン油、モーター油、ギヤ油、切削油、流動パラフィンなどが挙げられる。合成潤滑油としては化学大辞典（共立出版社）に記載の要件を満たすものを任意に使用することが出来、例えばオレフィン重合油、ジエステル油、ポリアルキレングリコール油、シリコン油などを挙げることができる。これらの中でも高バルス幅領域での走行性の良好な鉱物油、合成潤滑油が好適である。またこれらの混合系であっても良い。

【0026】上記オイル状物質は前記ワックス系組成物100重量部に対し1~100重量部、好ましくは3~50重量部添加するのが好ましい。オイル状物質が1重量部未満の場合には高温高湿領域での剥離性が低下する傾向にあり、100重量部を越える場合には逆に低温低湿領域での剥離性が低下する傾向にある。上記範囲とした場合には広範囲の温度・湿度下でスティックが起こらず剥離性が良好となり特に好ましいのである。

【0027】上記組成物中には本発明の効果を阻害しない範囲内で各種添加剤を併用することができる。例えば帯電防止剤、耐熱剤、耐酸化防止剤、有機、無機の粒子、顔料などが挙げられる。

【0028】また塗料中には水への分散性を向上したり、塗布性を向上させる目的で各種添加剤、例えば分散

助剤、界面活性剤、防腐剤、消泡剤などを添加しても良い。

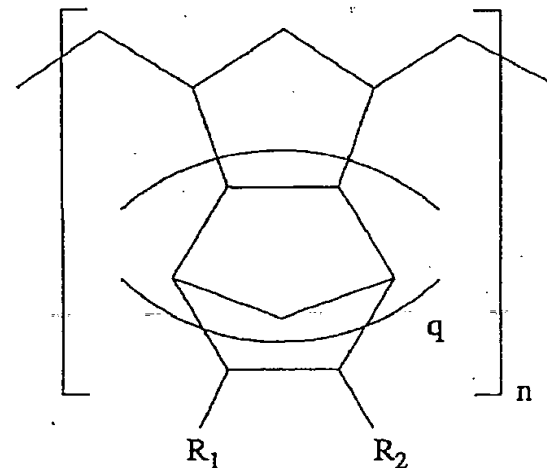
【0029】ワックス系組成物を主成分とする層（積層膜）の積層膜の厚みは0.005μm以上、好ましくは0.01μm以上であるのが望ましい。積層膜の厚みが0.005μm未満の場合にはスティックが発生しやすい傾向にある。

【0030】本発明においては、フィルムに剥離性を付与するために上記ポリエステルフィルムの少なくとも片面に非晶質ポリオレフィン（1~50重量%含有する層を有するカバーフィルムであって、好ましくは2~30重量%、さらに好ましくは5~20重量%含有する層を有するものである。非晶質ポリオレフィンの添加量が1重量%以下の場合その効果が低く、50重量%以上であると製膜性が不良となり好ましくない。非晶質ポリオレフィンとしては、ポリエステルと相溶性の良いものが好ましく、例えば三井石油化学工業（株）製“アベル”APL6509（ノルボルネン系樹脂より構成される非晶質ポリオレフィン）等が挙げられるがこれに限らない。ポリエステルと相溶性が悪いと製膜時にゲル化等が生じ好ましくない。

【0031】ここで、非晶質ポリオレフィンとは、一般には熱測定で結晶融点が観測されにくいものであり、本発明でいう非晶質ポリオレフィンの代表的なものとしてはジシクロペンタジエンの水素化物、ジシクロペンタジエンとエチレンとの共重合体の水素化物、ジシクロペンタジエンの反応生成物とエチレンとの共重合体の水素化物およびノルボルネン系重合体から選ばれた1種以上のものをいう。非晶質ポリオレフィンとしてはこのノルボルネン系樹脂が好ましいがその具体例を以下説明する。

【0032】本発明でいうノルボルネン系樹脂としては一般式（1）

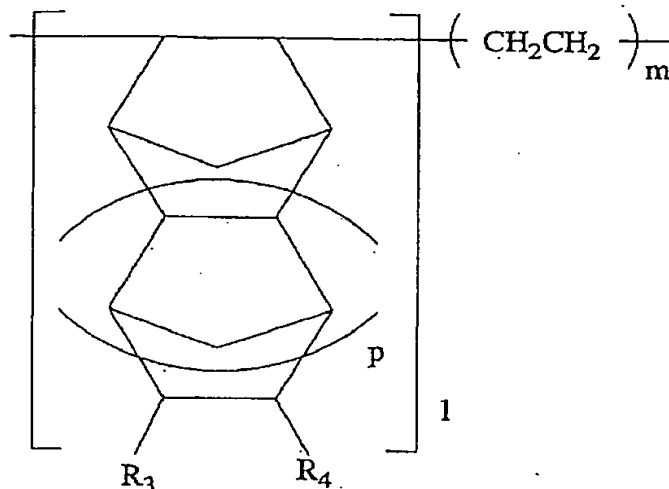
【化1】



（但し、式中R、およびR₂は、水素、炭化水素残基またはハロゲン、エステル、ニトリル、ピリジルなどの極

性基でそれぞれ同一または異なっているいてもよく、またR₃ およびR₄ は互いに環を形成しているてもよい。nは正の整数であり、qは0または正の整数である。） *

*【0033】及び/または一般式(2)
【化2】



(但し、式中R₃ およびR₄ は、水素、炭化水素残基またはハロゲン、エステル、ニトリル、シリルなどの極性基でそれぞれ同一または異なっているいてもよく、またR₃ およびR₄ は互いに環を形成しているてもよい。l およびmは正の整数であり、pは0または正の整数である。) で表わされる構成単位を有するポリマーを挙げることができる。

【0034】一般式(1)で表わされる構成単位を有するポリマーは、単量体としては、例えば、ノルボルネン、およびそのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、例えば、5-メチル-2-ノルボルネン、5, 6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等のジシクロペンタジエン、2, 3-ジヒドロシクロペンタジエン、これらのメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル置換体及びハロゲン等の極性基置換体のジメタノオクタヒドロナフタレン、そのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、及びハロゲン等の極性基置換体、例えば、6-メチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-クロロ-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-シアノ-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-シリル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-

20 メトキシカルボニル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン等のシクロペンタジエンの3~4量体、例えば、4, 9:5, 8-ジメタノ-3a, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a-オクタヒドロ-1H-ベンゾインデン、4, 11:5, 10:6, 9-トリメタノ-3a, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a, 11, 11a-ドデカヒドロ-1H-シクロペンタアントラセン等を1種または2種以上使用し、公知の開環重合方法により重合して得られる開環重合体を、通常の水素添加方法により水素添加して製造されるポリマーである。

【0035】一般式(2)で表わされる構造単位を有するポリマーは、単量体として、前記のごときノルボルネン系モノマーの1種以上と、エチレンを公知の方法により付加共重合して得られるポリマーおよび/またはその水素添加物であって、いずれも飽和ポリマーである。

【0036】また、ノルボルネン系ポリマーは、一般式(1)および一般式(2)の製造工程で、分子量調節剤として、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンなどのα-オレフィンが存在させたり、あるいはシクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、5, 6-ジヒドロシクロペンタジエン等のシクロオレフィンなどの他のモノマー成分を少量成分として添加することにより、共重合したポリマーであってもよい。

【0037】これらの重合体は、耐熱性の観点から、そのガラス転移温度が70℃以上、好ましくは80~150℃である。分子量の範囲は、シクロヘキサンを溶媒とするGPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)分析により測定した数平均分子量が1万~10

万、好ましくは2万～5万である。また、分子鎖中に残留する不飽和結合を水素添加により飽和させる場合には、水添率は、90%以上、好ましくは95%以上、特に好ましくは99%以上である。飽和重合体でありことにより、耐候劣化性や耐光劣化性が改良される。

【0038】本発明の非晶質ポリオレフィンは、1種のみを用いてもよく、また2種以上を用いてもよい。又、同一種でも分子量の異なるものをブレンドしてもよい。

【0039】また、本発明の非晶質ポリオレフィンには、酸化防止剤や帯電防止剤、滑剤、界面活性剤、紫外線吸収剤等を添加して用いてもよい。

【0040】更に本発明者らは積層する層表面に以下に述べる特殊な突起を形成させることにより、従来得られなかった極めて耐スティック性、剥離性、離型性、取り扱い性に優れ、かつフォトレジスト面へのラミネート性、密着性に優れた層を見出したものである。すなわち本発明においては上記組成物よりなる積層膜表面に長さ方向／幅方向の比が3以上の細長い突起を20個／100 μm^2 以上有しているのが好ましい。またワックス系組成物やオイル状物質を主成分として形成された突起であるため加熱などの高温状態においては熔融状態となるため無機粒子による突起と異なり、極めて優れた剥離性、離型性が得られるのである。

【0041】本発明フィルムのヤング率は10～250 kg/mm^2 、好ましくは20～150 kg/mm^2 、さらに好ましくは長手方向と幅方向のヤング率の和が50～150 kg/mm^2 の範囲にあるものがよい。これはヤング率が250 kg/mm^2 を越えると腰が強くなりすぎ、フォトレジストからの剥離性が悪くなり、剥離時にフォトレジスト面にさざ波状の傷や欠点が発生しやすくなるためであり、また、フォトレジストへの貼り合わせ時に空気をかみ込みやすくなるためでもある。

【0042】本発明フィルムの表面ぬれ張力は36 dyn/cm 以下、好ましくは32 dyn/cm 以下であるのがよい。これは、フォトレジストとの剥離性を良くするためであり、これ以外の表面張力だと剥離時に該フィルムが変形したり、フォトレジスト面に欠点が発生しやすいためである。表面ぬれ張力は表面コーティングでコントロールできる。また本発明フィルムのヘイズは10%以上、好ましくは20～60%の範囲がよい。これはヘイズが10%未満ではフォトレジストが紫外線により感光劣化するためであり、また、カバーフィルムが着色していることによる取り扱い性の向上を計るためでもある。

【0043】また、該フィルム表面は、1 μm 以上、好ましくは2～5 μm の粗さ密度PC-1が10個／ mm 以上である必要がある。1 μm 以上の粗さ密度PC-1が10個／ mm 以上であることにより、フォトレジストから剥離する際に剥離むらがなくスムーズに剥離でき、フォトレジストを傷つけることがない。1 μm 以上の粗

さ密度PC-1が10個／ mm 未満の場合には、フォトレジストとの接着力が強くなって剥離性が悪化し、フォトレジストにさざ波状の傷をつけるので好ましくない。

【0044】また、DFR用のカバーフィルムとして用いた場合に、1 μm 以上の粗さ密度PC-1が10個／ mm 未満では、巻芯部のフォトレジストが酸欠状態となり好ましくない。すなわち、基材の二軸延伸ポリエステルフィルムにフォトレジストを塗布し、本発明カバーフィルムを貼ってロール状に長巻するDFR工程において、フォトレジストとカバーフィルムおよび基材の二軸延伸ポリエステルフィルムと本発明カバーフィルムとの間に形成される微小空間に入り込んだ空気層により、巻芯部のフォトレジストが酸欠状態とならず、自己架橋するのを防止することができる。

【0045】次に本発明のカバーフィルムの製造方法について述べるが、必ずしもこれに限定されるものではない。

【0046】ポリエステルAと無機の添加剤を多量に含有したポリエステルBとを別々の二軸バント押出機に供給し、200～300 $^{\circ}\text{C}$ で熔融後、フィードブロックなどの積層手段を用いてポリエステルB／ポリエステルA／ポリエステルBからなる3層積層シート（厚さ比1：1：1～1：100：1）を口金から押出し、静電荷で鏡面クロムメッキロール上に密着急冷してキャストシートを得る。かくして得られたシートを30～100 $^{\circ}\text{C}$ で長手方向にロール間で2～7倍延伸したのち室温に冷却し、表面をコロナ放電処理などによって表面活性化したのち、植物性ワックス、石油系ワックスとオイル状物質を主体とする離型剤（例えば特開昭59-148697、特開昭60-56583など）の水分散液を公知のコーターでコーティング後、ただちに横延伸テンター内で乾燥後、60～150 $^{\circ}\text{C}$ で2～5倍横延伸し、ついで熱固定するのである。もちろん必要に応じて任意のコーティングやコロナ放電処理のような表面処理をすることはできる。

【0047】

【物性の評価方法】以下に、本発明の説明、あるいは後述の実施例の説明に用いた各物性、特性の測定、評価方法について説明する。

【0048】

（1）融点（ T_m ）、ガラス転移温度（ T_g ）

示差走査型熱量計DSC（パーキンエルマー社製）を用いて測定した。サンプル10 mg を窒素気流下で280 $^{\circ}\text{C}$ 、5分間熔融保持し、ついで液体窒素で急冷した。得られたサンプルを10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温する過程でガラス状態からゴム状態への転移に基づく比熱変化を讀取りこの温度をガラス転移温度（ T_g ）とし、結晶融解に基づく吸熱ピーク温度を融点（ T_m ）とした。

【0049】（2）機械特性

引張りヤング率、破断強度、破断伸度についてはAST

M-D-882-81 (A法) に準じて測定した。

【0050】(3) 粗さ密度PC-1 および表面粗さRa

JIS-B-0601-1976に記載されているように、触針式表面粗さ計を用いて測定した。なお、カットオフは0.25mm、測定長は5mmとした。

【0051】(4) ヘイズ

JIS-K-6714に準じて測定した。

【0052】(5) 剥離性

試料を25℃のイエローランプ下でフォトレジストにラミネートし、25mm幅に切断する。その後、引張試験機において90°剥離し、接着力、剥離音および試料剥離後のフォトレジスト表面状態から判定する。

【0053】○：剥離がスムーズで剥離音がなく、試料剥離後のフォトレジスト表面状態にさざ波状の傷がないもの。接着力として10g/cm以下のもの。

【0054】△：剥離音がないが、フォトレジスト表面に欠点が生じるもので、接着力として10～50g/cmのもの。

【0055】×：接着力が強くて剥離音があり、試料剥離後のフォトレジスト表面状態にさざ波状の傷がつくもの。

【0056】(6) 表面ぬれ張力

ASTM-D-2578 (67T) に従い、20℃、65RH%雰囲気にて測定する。

【0057】

(7) DFRのフォトレジストの自己架橋状態

DFRとして500m巻取って25℃イエローランプ下に6ヶ月放置後、DFRの表層部と巻芯部のフォトレジスト自己架橋状態をみた。

【0058】○：DFRの表層部と巻芯部のフォトレジストに自己架橋がなかった。

【0059】△：DFRの表層部または巻芯部のフォトレジストが一部架橋していた。

【0060】×：DFRの表層部または巻芯部のフォトレジストが全部架橋していた。

【0061】(8) ラミネート性

フォトレジスト層へ本発明フィルムラミネートする時に、シワや空気のかみ込みのない時を○とし、それ以外のときを×とした。

【0062】

【実施例】以下に実施例によって本発明を説明する。

【0063】実施例1

ジカルボン酸成分としてテレフタル酸85モル%と炭素数36の水添ダイマー酸15モル%、ジオール成分としてエチレングリコール100モル%を用いて公知の方法(オルトクロルフェノール25℃測定)で極限粘度0.75の共重合ポリエステルA(Tm222℃、Tg17℃)を得た。一方、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸100モル%、ジオール成分としてエチレングリコー

ル100モル%、平均粒径2μmの酸化珪素を15重量%となるように添加し上記同様公知の方法で極限粘度0.80の共重合ポリエステルB(Tm233℃、Tg55℃)を得た。

【0064】これら2種類の共重合ポリエステルを公知の真空乾燥機で乾燥後、ポリエステルAは250mmφの押出機に、ポリエステルBは60mmφの押出機に供給し、ポリエステルAは260℃、ポリエステルBは285℃で熔融し、ポリエステルB/ポリエステルA/ポリエステルB(積層厚み比1:30:1)となるよう3層に積層後、口金内で幅方向に拡大し、1.0mmのスリットからシート状に吐出した。該シートに静電荷を印加しながら25℃に保ったキャスティング・ドラム上に密着冷却固化させ、ついで延伸ロールで70℃で3.3倍の縦延伸後、コロナ処理し、次に記する離型剤の水分散液をコーティングしたのち、テンター内で80℃で乾燥後3.3倍の横延伸、210℃で5秒間の熱処理を行ない、二軸延伸された厚さ15μm(コーティング厚さ0.08μ)の柔軟性ポリエステルフィルムを得た。

【0065】[離型剤塗料組成]

(a) 植物系ワックス 50重量部

(水添ロジン・αβ置換エチレン(α置換基:カルボキシル、β置換基:メチル)付加物・アルキル(炭素数:6)ポリ(繰返し単位:5)アルコールのエステル化合物)

(b) 酸化ワックス 50重量部

上記(a)と(b)との水分散体とするため非イオン性界面活性剤、リン酸エステル(ブトキシエチル化合物)、オレイン酸アンモニウム、2-アミノ-2-メチルプロパノールを各1重量部添加し、水中で強撹拌し、更に超音波分散機で全固形分比率が1.0wt%の水分散液を作成した。

【0066】かくして得られた本発明のフィルムの離型剤コート面を、DFRの感光製版用フォトレジストカバーフィルムとして評価するため、基材の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布して乾燥したフォトレジスト層(エポキシ基を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマーとジアゾニウム塩との組み合わせからなるもの)に、20℃のイエローランプ下で常温にてロール圧着してロール状に長巻した。

【0067】そして、フィルム品質特性と感光製版用フォトレジストカバーフィルムとしての評価を行なった結果を、表1に示した。表から明らかなように本発明のフィルムは、粗面でゲルやフィッシュアイなどの異物突起が少なく、フォトレジストへのラミネート性および剥離性に優れたものであった。また、DFRの空気流通性が良くて巻芯部のフォトレジストの酸欠による自己架橋がなかった。

【0068】実施例2、実施例3、比較例1

実施例1で用いたポリエステルAを変更する以外は、実

10

20

30

40

50

実施例1と全く同一にして離型層を有した柔軟二軸延伸フィルム(15 μ m)を得た。

【0069】

【表1】

表1

	ポリエステルA組成	融点T _m (°C)
実施例1	PET/DA=85/15	222
実施例2	PET/DA=90/10	235
実施例3	PET/DA=95/5	248
比較例1	PET	265

実施例4、実施例5、実施例6

実施例1で用いたポリエステルBに添加した酸化ケイ素の添加量を変更する以外は、実施例1と全く同一にして製膜し、柔軟二軸延伸フィルムを得た(15 μ m)。 *

表3

	離型剤
実施例1	前述の植物性ワックス
実施例7	水溶性ワックス“ハイオイル”50(高松油脂製)
比較例2	なし(コーティングせず)

実施例8

ポリエステルAとして、ポリエチレンテレフタレート(極限粘度0.65、T_m264°C、T_g69°C)100重量部に4メチルペンテンポリマー(三井石化“TPX”840)を10重量部、さらにポリテトラメチレングリコールを1重量部混合したものを用いる以外は、実施例1と全く同様にして空洞を有した低比重(0.73)の白色二軸延伸フィルム(15 μ)を得た。

【0072】実施例9

ジカルボン酸成分としてテレフタル酸90モル%と炭素数36の水添ダイマー酸10モル%、ジオール成分としてエチレングリコール100モル%を用いて公知の方法(オルトクロルフェノール25°C測定)で極限粘度0.74の共重合ポリエステルA(T_m235°C、T_g34°C)を得た。一方、ポリエステルBはジカルボン酸成分としてテレフタル酸100モル%、ジオール成分として

*【0070】

【表2】

表2

	SiO ₂ 添加量 (wt%)
実施例1	15
実施例4	5
実施例5	1
実施例6	0.1

実施例7、比較例2

実施例1で用いた離型剤塗料を変更する以外は、実施例1と全く同様にして15 μ の柔軟ポリエステルフィルムを得た。

【0071】

【表3】

エチレングリコール100モル%を用いて極限粘度0.65のポリエチレンテレフタレート(T_m265°C、T_g69°C)を得た。

【0073】これら2種類のポリエステルを公知の真空乾燥機で乾燥後、ポリエステルAは250mmφの押出機に、ポリエステルBに“アベル”APL6509(三井石油化学工業(株)製)12重量%となるように添加し、60mmφの押出機に供給し、実施例1と同様の方法で押出し、キャスト後、延伸ロールで70°Cで3.7倍の縦延伸後、テンター内で90°Cで3.6倍の横延伸を行ない、200°Cで5秒間の熱処理を施した二軸延伸された厚さ15 μ mの柔軟性ポリエステルフィルムを得た。

【0074】

【表4】

表4

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4
ヤング率 (kg/mm ²) (MD/TD)	80/ 80	130/ 120	230/ 210	350/ 410	80/ 80
表面ぬれ張力 (dyn/cm)	28	28	28	28	28
剥離性	○	○	△	×	○
ヘイズ (%)	25	25	25	25	10
PC-1 (1μm高さ:個/mm)	55	55	55	25	12
ラミネート性	○	○	○	×	○
自己架橋状態	○	○	○	○	○

MD/TD=縦方向/幅方向

【表5】

表5

	実施例5	実施例6	実施例7	比較例2	実施例8	実施例9
ヤング率 (kg/mm ²)	80/ 80	80/ 80	80/ 80	80/ 80	210/ 230	150/ 155
表面ぬれ張力 (dyn/cm)	28	28	34	44	28	34
剥離性	○	○	△	×	○	○
ヘイズ (%)	5	1	25	25	>60	5
PC-1 (1μm高さ:個/mm)	5	0	55	55	45	3
ラミネート性	○	○	○	×	○	○
自己架橋状態	△	△	○	○	○	○

MD/TD=縦方向/幅方向

以上のようにカバーフィルムとして優れた特性を示すには、限られたヤング率、表面ぬれ張力、ヘイズ、表面あらさなどを特定化する必要があることがわかる。

【0075】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のフォトレジスト用カバーフィルムとしては、柔軟フィルムの表面を粗面化し、しかも表面ぬれ張力、透明性を限定したので次のような優れた効果が生じる。

【0076】(1) 厚みむらな小さくて平面性がよく、ゲルやフィッシュアイなどの突起異物が少なく、DFRとしたときの外観がよい。

【0077】(2) 柔軟で、フォトレジストからの剥離

性に優れている。

【0078】(3) フォトレジストに貼り合わす面を特定の粗面層としたことにより、ロール圧着時の大きな空気のかみ込みがなく、工程安定性に優れ、DFRとしたときの外観がよい。

【0079】(4) また特定の粗面層としたことにより、DFRとしたときの空気流通性がよく、巻芯部のフォトレジストが酸欠で自己架橋することがない。

【0080】(5) フィルムヘイズが高いことから、DFRとしたときの表層部が紫外線で架橋するのを防止する。